

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta strojní

Studijní program B2341 – Strojírenství

Materiály a technologie
zaměření strojírenská metalurgie

Katedra strojírenské technologie
Oddělení strojírenské metalurgie

Precipitační vytvrzování odlitků ze slitin zinku

Precipitation hardening of castings from zinc alloys

Ondřej Jukl
KSP – SM – B16

Vedoucí bakalářské práce: prof. Ing. Iva Nová, CSc. – TU v Liberci
Konzultant bakalářské práce: Ing. Pavel Pěnička – TU v Liberci

Rozvrh práce a příloh:

Počet stran	38
Počet tabulek	6
Počet obrázků	21

Datum: 5.6.2009

A N O T A C E

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta strojní

Katedra strojírenské technologie Oddělení strojírenské metalurgie

Studijní program: B2341 – Strojírenství

Student: Ondřej Jukl

Téma práce: Precipitační vytvrzování odlitků ze slitin zinku
Precipitation hardening of castings from zinc alloys

Číslo BP: KSP – SM – B16

Vedoucí BP: prof. Ing. Iva Nová, CSc. – TU v Liberci

Konzultant: Ing. Pavel Pěnička – TU v Liberci

Abstrakt:

Tato bakalářská práce obsahuje základní poznatky o zinku, jeho výrobě a jeho slitinách. Dále shrnuje informace o nejpoužívanější technologii výroby odlitků ze slitin zinku, tj. vysokotlakém lití. Zabývá se také tepelným zpracováním odlitků a principem precipitačního vytvrzování.

Abstract:

This bachelor thesis contains basic informations about zinc, his production and his alloys. It also contains informations about mostly used technology of producing zinc alloy casts - high preassure casting. It also describes heat treatment of casts and the principal of precipitation hardening.

Místopřísežné prohlášení:

Místopřísežně prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury.

V Liberci, 5.6.2009

.....
Ondřej Jukl
Studentská 2
461 17 Liberec 1

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce a konzultantem.

5.6.2009

Ondřej Jukl

Declaration

I have been notified of the fact that Copyright Act no. 121/2000 Coll. Applies to my thesis in full, in particular Section 60, School Work.

I am fully aware that the Technical University of Liberec is not interfering in my copyright by using my thesis for the internal purposes of TUL.

If I use my thesis or grant a licence for its use, I am aware of the fact that I must inform TUL of this fact; in this case TUL has the right to seek that I pay the expense invested in the creation of my thesis to the full amount.

I compiled the thesis on my own with the use of the acknowledged sources and on the basis of consultation with the head of the thesis and a consultant.

5.6.2009

Ondřej Jukl

Obsah

1.	ÚVOD	9
2.	REŠERŠNÍ ČÁST PRÁCE	10
2.1	Charakteristika zinku a jeho vlastností	10
2.2	Výroba zinku	13
2.2.1	Výroba žárovým způsobem	13
2.2.2	Výroba zinku mokrým způsobem	16
2.3	Slitiny zinku	18
2.3.1	Soustava Zn – Al	18
2.3.2	Soustava Zn – Cu	20
2.3.3	Soustava Zn – Al – Cu	21
2.3.4	Slitiny zinku na odlitky	22
2.3.4.1	Slitiny zinku typu ZAMAK	22
2.3.4.2	Slitiny zinku typu ILZRO	25
2.4	Vysokotlaké lití	25
2.5	Tepelné zpracování neželezných kovů	27
2.5.2	Princip vytvrzování slitin zinku	27
2.5.2.1	Rozpouštěcí žíhání	29
2.5.2.2	Ochlazení	30
2.5.2.3	Stárnutí	31
3.	DISKUZE K DANÉ PROBLEMATICE	36
4.	ZÁVĚR	37
5.	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	38

Seznam použitých symbolů a zkratk

A	Tažnost [%]
c	Měrná tepelná kapacita [$\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$]
E	Modul pružnosti [MPa]
p	Tlak [Pa]
R_m	Pevnost v tahu [Mpa]
$R_{p0,2}$	Mez kluzu [MPa]
S	Plocha [m^2]
t	Čas [s]
T	Teplota [$^{\circ}\text{C}$], [K]
T_t	Teplota tání [$^{\circ}\text{C}$], [K]
m	Hmotnost [kg]
V	Objem [m^3]
ρ	Hustota [$\text{kg}\cdot\text{cm}^{-3}$]
A_r	Relativní atomová hmotnost [-]
G	Elektrická vodivost [$\text{m}\cdot\text{mm}^{-2}\cdot\Omega^{-1}$]

1. ÚVOD

Neželezné kovy a jejich slitiny tvoří významnou část spotřeby kovů nejen u nás, ale i v jiných vyspělých zemích. Jejich spotřeba neustále vzrůstá, mění se sortiment slitin i výrobků, mění se i obory použití. Kovy, které dříve byly v technice neznámé jsou v běžném použití v řadě oborů.

Vývoj slitin je podřízen stále rostoucím požadavkům na vybrané vlastnosti, druhým směrem je průzkum nových možností pro využití těch vlastností, které byly u nových kovů nebo jejich slitin zjištěny. Je nutno obrátit pozornost na optimální využití kovů a jejich slitin ve všech oborech průmyslu. Projevuje se snaha volit vhodné tvary, omezit opracování i vznik odpadů a lépe využívat základních vlastností neželezných kovů. Souvisí to s novými metodami výpočtu namáhání i dimenzování součástí, které umožňují podstatně lépe volit rozměry výrobků, aby se snížila hmotnost dílců i celých zařízení. Mnohem důležitější je však požadavek hospodárnosti při používání neželezných kovů a jejich slitin.

V současné době se čím dál více začínají uplatňovat v automobilovém průmyslu slitiny zinku, které slouží k výrobě velmi drobných dílů (např. držáky stěračů oken, části zámků, části mechanismů stahování střechy automobilů, části benzinového systému, závaží kol, atd.). Zinek a jeho slitiny jsou dnes z hlediska spotřeby čtvrtým průmyslově nejpozžívanějším kovem po železe, hliníku a mědi. Využití a spotřeba stávajících zinkových slitin v poslední době intenzivně roste a jejich uplatnění se rychle rozšiřuje. Je to především díky poměru nízkých výrobních nákladů a vynikajících mechanických vlastností získaných odlitků.

2. REŠERŠNÍ ČÁST PRÁCE

2.1 Charakteristika zinku a jeho vlastností [1], [2]

Zinek je namodrale bílý kov na řezu lesklý, který však na vzduchu po určité době ztrácí svůj lesk a oxiduje. Mřížka zinku krystalizuje v hexagonální soustavě v těsném uspořádání. Hlavní osa jeho elementární mřížky je však podstatně delší než odpovídá těsnému uspořádání. Tato nepravidelnost má značný vliv na vlastnosti zinku – zvláště u monokrystalů je anizotropie některých fyzikálních a mechanických vlastností velmi výrazná, např.: tepelná roztažnost zinku ve směru hlavní osy je $63,9 \cdot 10^{-6} [K^{-1}]$, kdežto ve směru kolmém je jen $14,1 \cdot 10^{-6} [K^{-1}]$.

Také mechanické vlastnosti vykazují značnou anizotropii např.: litý zinek, který při krystalizaci tvoří značně hrubé kolumnární (sloupkovité) krystaly, má pevnost ve směru hlavní krystalografické osy 50 až 55 [MPa], kdežto ve směru kolmém ke krystalografické ose jen asi 1,5 [MPa]. Ze stejného důvodu se mění i modul pružnosti v tahu, jehož hodnoty se pohybují podle orientace krystalografických os v rozsahu 35 až 124 [MPa].

Tvářením za studena se zinek do určité míry zpevňuje. Je-li však překročen určitý stupeň tváření, dochází k zotavení popř. k rekrytalizaci. Také zpevnění čistého zinku není za normální teploty stálé a soustavně se zmenšuje zvolna probíhajícím zotavováním. K této okolnosti je třeba přihlížet při mechanických zkouškách, jejichž výsledek záleží do určité míry na rychlosti zatěžování. Vliv rychlosti zkoušení na tyto vlastnosti je možno stručně vyjádřit tak, že se při rychlém trhání pevnost mírně zvětšuje, kdežto tažnost může velmi podstatně klesnout (až na 3 [%]). Na rekrytalizační teplotu čistého zinku působí nečistoty, a to především železo. Je-li obsah železa v tisícinách procenta, rekrytalizuje zinek při normální teplotě. Je-li však obsah železa 0,01 [%] rekrytalizuje zinek při teplotě 30 až 100 [°C].

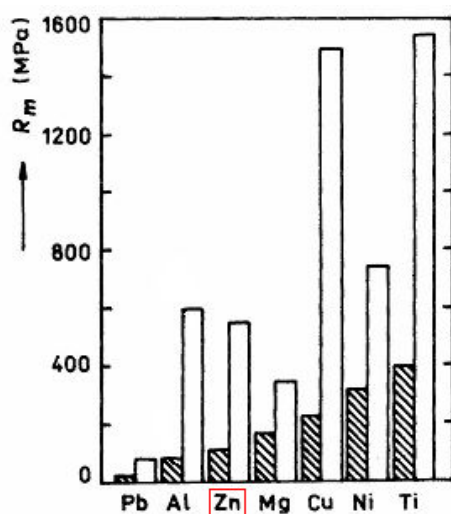
Velmi nepříznivou vlastností zinku je jeho tečení za normální teploty. Tvářený a vyžíhaný zinek teče velmi zvolna, již při zatížení asi 20 [MPa]. Na rychlost tečení má velký vliv čistota kovu a teplota. Např. zvýšením teploty z 20 na 40 [°C] stoupne rychlost tečení zhruba na desetinásobek a při teplotě 60 [°C] již na více než stonásobek a naopak je tím menší, čím má zinek hrubší krystalickou stavbu. V tabulce 2.1 jsou uvedeny základní fyzikální a mechanické vlastnosti čistého zinku.

Tab. 2.1 Základní fyzikální a mechanické vlastnosti čistého zinku

Veličina	Hodnota
Relativní atomová hmotnost	65,38
Hustota [kg.m^{-3}]	7140
Hustota při teplotě tání [kg.m^{-3}]	6570
Teplota tavení [$^{\circ}\text{C}$]	419,4
Měrná tepelná kapacita [$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$]	385
Teplota varu [$^{\circ}\text{C}$]	906
Skupenské teplo tání [J.kg^{-1}]	114 720
Tažnost [%]	60
Mez pevnosti v tahu [MPa]	120

Litý zinek není za studena tvárný, jeho tvárnost se však značně zlepšuje již při teplotě asi $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, kdy kluz probíhá ve více kluzných rovinách. Počáteční tváření z litého stavu je proto třeba provádět nad touto teplotou v rozmezí asi 100 až $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Další tváření je možné již za studena.

Charakteristickou vlastností zinku je jeho dobrá slévateľnost. Odlitků z čistého zinku, které mají velmi dobrý povrch, se však používá jen málo pro špatné mechanické vlastnosti. Zinek i jeho slitiny se na vzduchu pokrývají vrstvou šedě zbarveného zásaditého uhličitanu $\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{CO}_2$, který se jen zcela nepatrně rozpouští ve vodě a skýtá dobrou přirozenou ochranu před oxidací. Některé organické látky jako benzín, olej, alkohol, zinek nerozruší. Rozrušuje jej destilovaná voda a velmi nepříznivě na něj působí vodní pára, kyseliny a zásady, avšak slabým zásaditým roztokům mýdla a vody zinek odolává. Poměrně velmi snadno se zinek rozrušuje elektrochemickou korozí za vlhka ve styku s jinými kovy. Na obr. 2-1 je uvedeno schéma hodnot pevnosti v tahu vybraných kovů a jejich slitin.



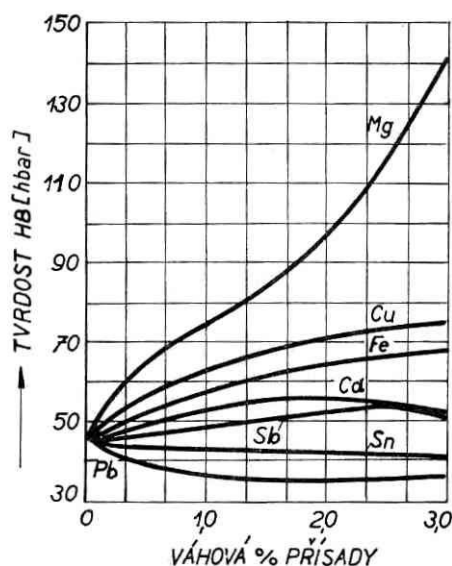
Obr. 2-1 Pevnosti některých kovů a největší pevnosti jejich slitin [11]

Rozdělení druhů zinku podle čistoty

- **zinek jemný:** mívá čistotu v rozsahu od 99,5 až 99,99 [%]. Normy ČSN předepisují jemný zinek o čistotě 99,96 [%], pro tvářené zinkové slitiny, zinkové plechy a pro polygrafický průmysl.
- **zinek rafinovaný:** jeho čistota 98,5 až 99 [%] (dle ČSN 98,6 [%]) se užívá pro pozinkovací lázně a běžné slitiny mědi.
- **surový hutní zinek:** je poměrně značně znečištěn, obsah zinku je 97 [%]. Užívá se na pájky a na přípravu slévarenských slitin mědi.

Obvyklé nečistoty provázející zinek jsou olovo, železo a cín. Všechny uvedené kovy působí na vlastnosti zinku nepříznivě. Jako méně škodlivé nečistoty nacházíme v zinku arsen, křemík, stříbro, antimon a vizmut. Vliv některých prvků na tvrdost zinku je zřejmý z obr. 2-2. Ostatní vlastnosti zinku jsou ovlivňovány nečistotami různě.

Použití zinku jako technického kovu je značné. Nejvíce zinku se spotřebuje na pozinkování kovů, především oceli a na výrobu slitin. Ze slitin jsou to v první řadě slitiny na lití pod tlakem, na druhém místě po mosazi. Zbývající část zinku se spotřebuje jednak ve stavu tvářeném jako plechy, pásy a dráty, jednak jako zinkový prach a zinkové sloučeniny (zinková běloba).



Obr. 2-2 Vliv různých prvků na tvrdost zinku [1]

2.2 Výroba zinku [3]

Jakým způsobem se vyráběl zinek jako kov ve starých dobách není známo. Výroba kovového zinku v průmyslovém měřítku redukcí a destilací v retortách byla patentována roku 1739 v Británii, která byla ještě začátkem 19. století největším výrobcem zinku. V druhé polovině 19. století byla předstížena Belgií a Německem. Začátkem 20. století převzaly prvenství ve výrobě zinku Spojené státy americké.

Převážná většina zinku se vyrábí ze sirničitých rud. Nejrozšířenějším zinkovým materiálem je sirník zinečnatý (ZnS), zvaný sfalerit nebo blejno zinkové. Sirničité rudy obsahují 2 až 10 [%] Zn a upravují se flotací na koncentrát. Složení zinkových koncentrátů se pohybuje v tomto rozmezí: 40 až 60 [%] Zn; 27 až 35 [%] S; do 15 [%] Fe; 0,4 až 4 [%] Pb; 0,5 až 2 [%] Cu; 0,1 až 0,5 [%] Cd; 0,1 až 0,5 [%] Sb. Podle charakteru rudniny a jejího mineralogického složení mohou koncentráty mít i jiný obsah kovů (tj. mimo uvedené hranice). Zinkové rudy obsahují často stopové prvky, a to hlavně indium a germanium.

Méně časté jsou kysličnaté rudy: zinkit (ZnO), franklinit (Fe_2O_4), kalamín uhličitý (smithsonit ZnCO_3), kalamín křemičitý ($\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Na obr. 2-3 jsou uvedeny nejčastější typy rud zinku.



Sfalerit

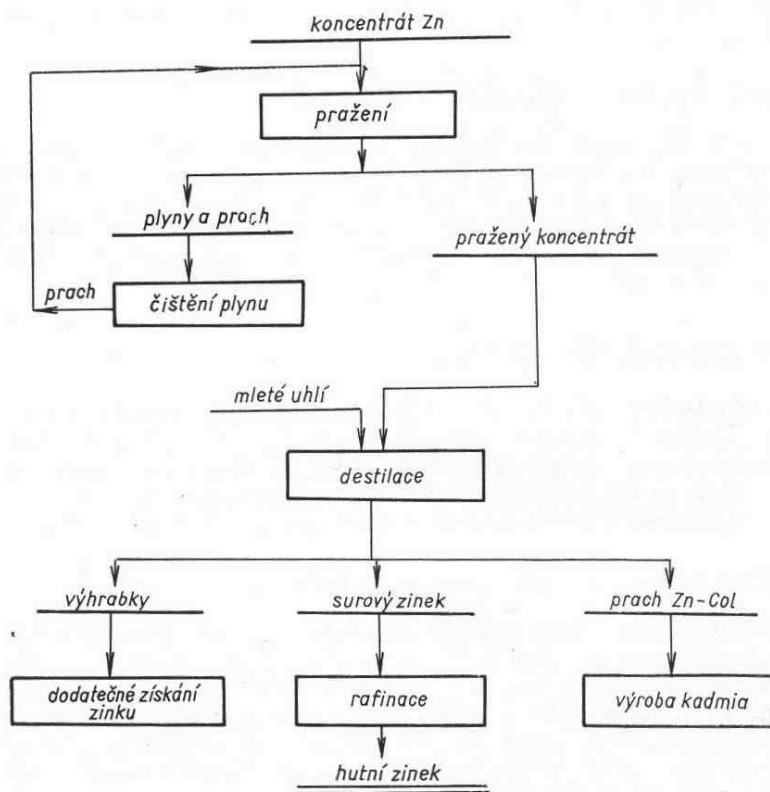
Smithsonit

Zinkit

Obr. 2-3 Rudy pro výrobu zinku [4]

2.2.1 Výroba žárovým způsobem

Všechny způsoby žárové výroby zinku jsou založeny na redukcí kysličnatého uhlíkem. Redukce probíhá při teplotách nad 1000 [°C]. Vzhledem k tomu, že teplota varu zinku je 906 [°C], získávají se redukcí zinkové páry, které se v kondenzátorech mění na tekutý zinek. Celý pochod včetně kondenzace musí probíhat ve značně redukčním prostředí. Na obr. 2-4 je uvedeno schéma výroby zinku žárovým způsobem.



Obr. 2-4 Schéma výroby zinku žárovým způsobem [3]

Pražení zinkových koncentrátů – je důležitou součástí výroby čistého zinku, jehož účelem je snížení obsahu síry. Pro žárové zpracování je důležité co nejúplnější odstranění síry, neboť nedostatečným odpražením síry se zhorší výtěžnost zinku. Žárový způsob výroby zinku vyžaduje, aby byla odstraněna síra siřičková i síranová. Síran zinečnatý se při žárovém způsobu redukuje na siřník, který zůstává v destilačních zbytcích. Proto se při pražení koncentráту určeného k žárovému zpracování pracuje s vyššími teplotami. To je možné proto, že při žárovém způsobu nevadí ferity zinku vznikající při vyšších teplotách. Ferit (železitan zinečnatý) $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ se v redukčním prostředí rozkládá a snadno redukuje, takže jeho vznik nesnižuje výtěžnost zinku.

Důležitým doprovodným prvkem v zinkovém koncentrátu – kadmium – se při pražení oksyduje na kysličník nebo síran. Síran je poměrně stálý a rozkládá se ke konci pražení za vyšších teplot. Při teplotách nad 1000 [°C] začíná tékat kysličník kademnatý a přechází do úletů, kde se koncentruje. Při pražení za nižších teplot zůstává kadmium ve výpražcích.

K pražení koncentrátů se používá několik druhů pecí, což ovlivňuje technologii pražení i jakost získaného výpražku. Žárový způsob výroby vyžaduje, aby praženec měl

určitou zrnitost. K tomu účelu je nejvhodnější pražení na aglomeračním pásu. Protože při aglomeraci není možno aglomerát úplně odsířit jedním pražením (v jednom stupni) část drceného aglomerátu se vždy vrací zpět do aglomerační vsázky. Někdy se koncentrát předpražuje v poschod'ových pecích a dopražuje na aglomeračním pásu. Konečná zrnitost aglomerátu se upravuje drcením podle potřeb technologie žárového zpracování.

V poschod'ových pecích se koncentrát praží při teplotě 900 až 950 [°C]. Při vyšších teplotách materiál měkne a vzniká nebezpečí, že se pec zalepí. Při tomto pražení se zřídka dosahuje celkového obsahu síry pod 4 [%].

Nejvýkonnější a všeobecně používané je fluidizační pražení. Pece jsou konstruovány tak, že se využívá tepla spalín k výrobě páry. Pochod se dá dobře řídit, popřípadě i automatizovat. Fluorizační pec má velkou měrnou výkonnost (10 až 18 [t] koncentráту na 1 [m²] za 24 [h]). Plyny odcházející z pece obsahují kolem 10 [%] SO₂. Zbytkový obsah siřníkové síry bývá asi 0,3 [%].

Úprava kysličníkových rud – se provádí před jejich zpracováním. Jsou-li kysličníkové rudy, jako kalamín uhličitý, kalamín křemičitý apod., dosti bohaté na obsah zinku a je-li možno je zpracovávat přímo redukcí, upravují se kalcinací. Po kalcinaci klesne hmotnost rudy o 20 až 30 [%] a úměrně k tomuto stoupne obsah zinku. Ruda se zároveň stává pórovitější a vhodnější k redukcí. Kalcinuje se při teplotách 600 až 800 [°C] v rotačních troubových pecích nebo na aglomeračních pásích.

Rafinace zinku – je následná operace po žárově vyrobeném zinku, který obsahuje až 2 [%] Pb, 0,2 [%] Fe a 0,2 [%] Cd. Zinek této čistoty je pro řadu účelů nepoužitelný, a proto se musí rafinovat. Rozlišují se dva způsoby rafinace, a to vycezoání nebo destilace.

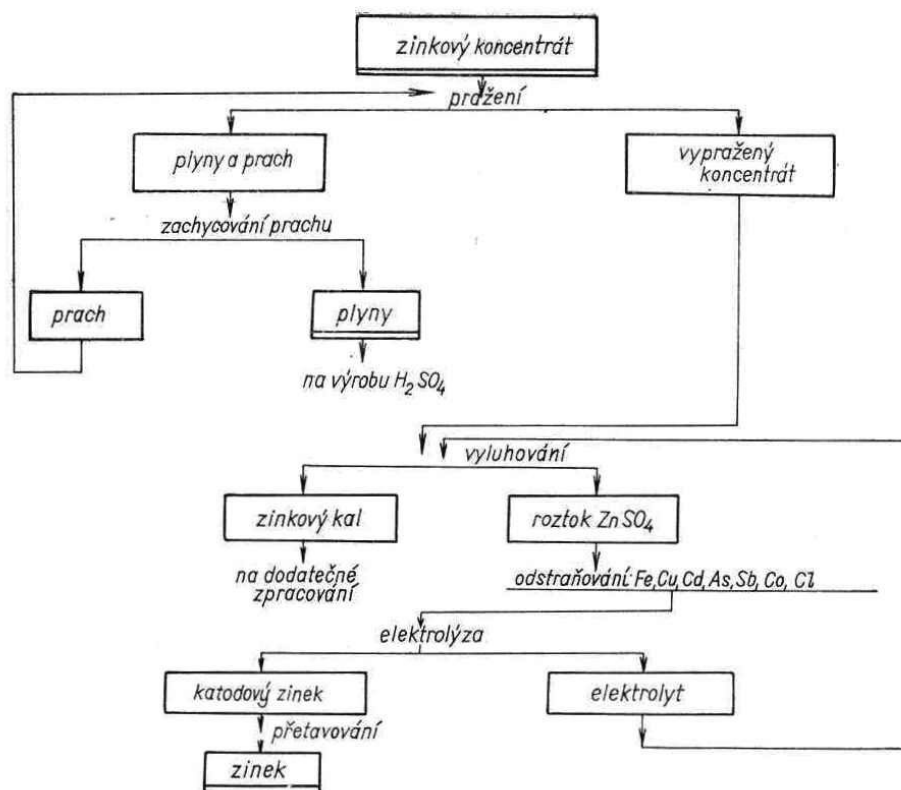
Rafinace vycezoáním - je založena na omezené rozpustnosti olova a železa v zinku při poklesu teploty a na rozdílných měrných hmotnostech. Probíhá v plamenné peci při teplotě 420 až 430 [°C]. Při této teplotě zůstává v zinku asi 1 [%] olovo. Zbývajícím olovem klesá dolů a vytváří v lázni spodní vrstvu s obsahem 90 až 95 [%] Pb. Rovněž rozpustnost železa v zinku je za této teploty malá. V zinku zůstává 0,02 až 0,05 [%] Fe. Zbývajícím železem se vylučuje jako krystaly sloučeniny Fe₂Zn₇, které jsou těžší než zinek a klesají dolů, kde vytvářejí mezi spodní vrstvou bohatou olovem a horní vrstvou zinku vrstvu tzv. „tvrdého“ zinku. „Tvrdý“ zinek obsahuje 4 až 6 [%] železa. Horní vrstva zinku se z pece vypouští nebo vybírá lžícemi a do pece se přidává nový zinek. „Tvrdý“

zinek se z pece vybírá děrovanými lžícemi a vrací se zpět k destilaci. Spodní vrstva – olovo – se po vypuštění nebo vyčerpání z pece odlévá do bloků. Toto olovo obsahuje zinek, je vhodné k odstříbřování olova. Nevýhodou této rafinace je v tom, že příměsi se odstraní jen částečně a že v zinku zůstává kadmium.

Rafinace destilací - využívá rozdílných teplot varu jednotlivých kovů a různých tlaků par při teplotách destilace. Rafinuje se v tzv. rektifikační koloně, kde v jednom zařízení probíhá střídavě odpařování a kondenzace. První kolona, zvaná olovněná, má oddělit zinek a kadmium od olova, mědi a železa. Páry zinku a kadmia kondenzují ve zvláštním kondenzátoru a přepouštějí se do druhé kolony, zvané kadmiové, jejíž konečným produkty jsou zinek čistoty 99,995 [%] a kadmiový kondenzát o obsahu až 40 [%] Cd.

2.2.2 Výroba zinku mokrým způsobem

Mokrým způsobem se zinek začal vyrábět po první světové válce. Tento způsob získal postupně převahu nad žárovým způsobem výroby v ležatých retortách. Přednosti mokrého způsobu je výroba velmi čistého zinku, který se dále nemusí rafinovat, menší potřeba pracovních sil, lepší pracovní prostředí a lepší možnost získat kadmium a stopové prvky. Schéma způsobu této výroby je uvedeno na obr. 2-5.

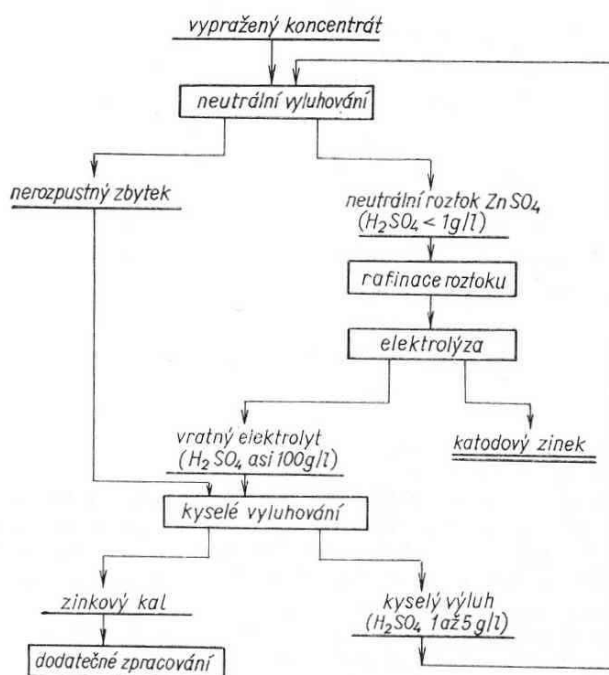


Obr. 2-5 Schéma výroby zinku mokrým způsobem [3]

Podstatou tohoto pochodu je loužení praženého koncentráту kyselinou sírovou. Zinek se převádí do roztoku, a tím se odděluje od hlušiny. Získaný roztok síranu zinečnatého se čistí od příměsí a elektrolyticky se z něho vysráží zinek za použití nerozpustných olovňných anod a hliníkových katod.

Pražení – je operace, kterou se zpracovávají prachové podíly zinku vzniklé při výrobě. Pro pražení, resp. výrobu pražence se dnes používají převážně fluidizační pece. Výroba pražence musí probíhat tak, aby se co nejvíce zinku převedlo na sloučeninu rozpustnou ve zředěné kyselině sírové, tj. na kysličník. Přejchod zinku do roztoku zmenšují nevypražený sirník zinečnatý a zinek vázaný ve feritu zinku. Obě tyto sloučeniny reagují se zředěnou kyselinou sírovou pomalu a zinek v nich vázaný v podstatě zůstává v louženci. Síran zinečnatý se dobře rozpouští ve vodě, takže k jeho loužení není třeba kyseliny sírové. Dále je nutné, aby byl praženec jemnozrnný.

Loužení pražence, viz obr. 2-6, probíhá ve dvou stupních. Praženec postupuje z prvního stupně do druhého, kdežto vratný elektrolyt, který je loužidlem, postupuje z druhého stupně do prvního. V prvním loužicím stupni, při tzv. neutrálním loužení, působí na praženec roztok z druhého loužicího stupně. Při tomto loužení přejde do výluhu poměrně málo zinku, avšak roztok se neutralizuje, čímž se vytvoří podmínky pro vyloučení železa, arzenu a antimonu z roztoku. V louženci zůstává ještě většina zinku, a proto se louží ještě ve druhém stupni, tzv. kyselém loužení, vratným elektrolytem. Po kyselém loužení zůstává v louženci jen asi pětina zinku, avšak do roztoku přechází i část doprovodných kovů.

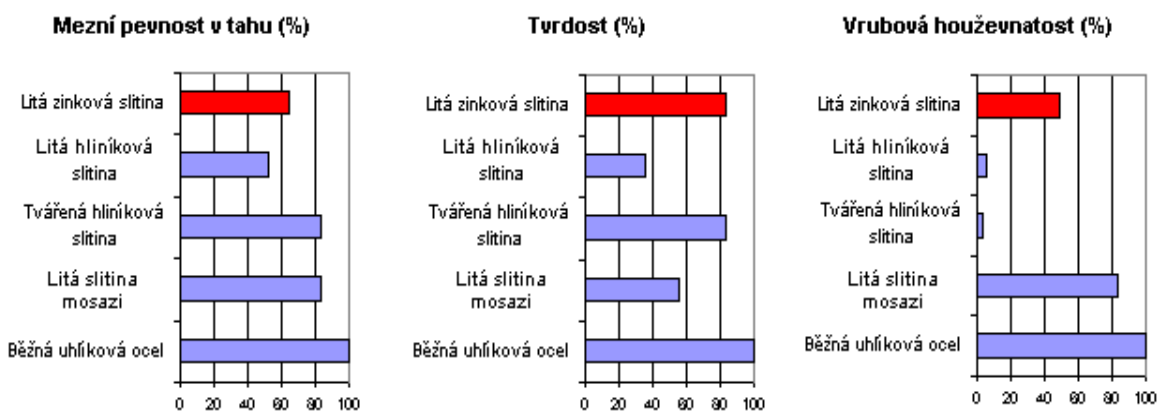


Obr. 2-6 Schéma loužení pražence [3]

2.3 Slitiny zinku [1], [5]

Zinek slouží především pro výrobu slévárenských slitin. Slévá se s velmi mnoha kovy a skoro všechny slitiny mají v litém stavu značně jemnější krystalizaci než čistý zinek. Proto mají také vyšší mechanické vlastnosti. V tuhém stavu se v zinku nerozpouští ve větší míře žádný kov, což je v souvislosti s jeho krystalizací. Rovnovážné diagramy se všemi kovy skupiny T (tranzitní: Fe, Mn, Mo, Ni, Ti, V, W, Pt, Al, Cu, Mg) a také s mnoha kovy skupiny B (C, Si, B, Ge, As, Se) jsou velmi složité s množstvím intermediárních fází. Přísada výše tajících kovů skupiny T v zinku způsobuje velmi rychlé stoupání tavicí teploty.

Všechny tyto okolnosti jsou příčinou, že zinkové slitiny (slitiny s převládajícím zinkem), mohou mít jen malé množství přísad a že je výběr přísadových kovů omezený. Zejména pak ke tváření jsou zinkové slitiny málo vhodné. Prakticky se osvědčily jediné slitiny s hliníkem, mědí nebo kombinací obou, případně se zcela malými přísadami hořčíku. Vedle toho se ve slitinách ojediněle vyskytuje mangan, vápník, lithium. Na obr. 2-7 jsou uvedeny vybrané mechanické vlastnosti různých slitin kovů.



Obr. 2-7 Srovnání vlastností lité zinkové slitiny s dalšími kovy [6]

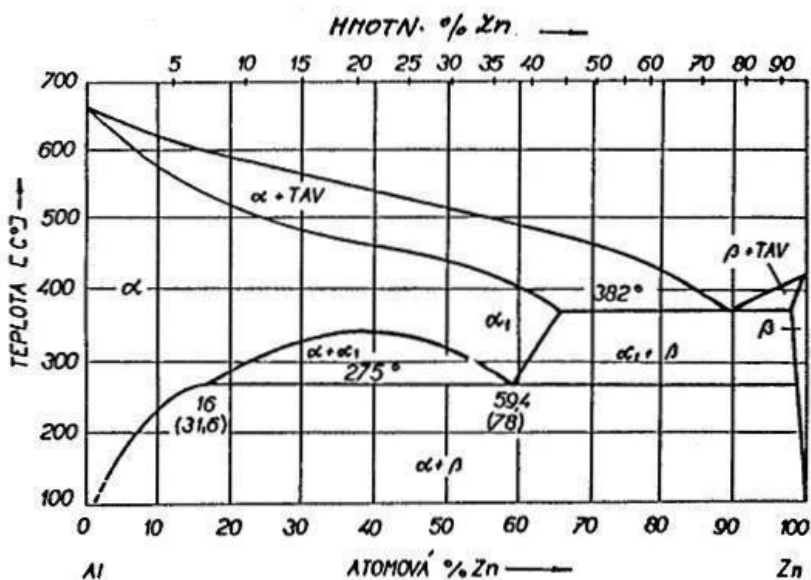
2.3.1 Soustava Zn – Al

Hliník je základem většiny běžných zinkových slitin. Oba kovy jsou v kapalném stavu dokonale rozpustné. V tuhém stavu je rozpustnost hliníku v zinku omezená, ale v hliníku se zinek rozpouští ve značném množství. Za eutektické teploty je ve fázi β 1 [%] Al, za normální teploty jen asi 0,05 [%] Al. Při eutektické teplotě 382 [°C] se tavenina rozpadá na eutektikum $\alpha_1 + \beta$. Při eutektoidní teplotě 275 [°C] dochází k eutektoidní přeměně $\alpha_1 \rightarrow \alpha + \beta$. Rozmezí této eutektoidní přeměny je od 31,6 do 78 [%] Zn. V tomto koncentračním rozmezí jsou nad eutektoidálou dvě fáze α_1 a α

obě kubické, plošně centrované s přibližně stejnými mřížkovými parametry. Eutektoidní rozpad $\alpha_1 \rightarrow \alpha + \beta$ má velký vliv u slitin litých pod tlakem, kde velká rychlost ochlazování má vliv na vlastní eutektoidní přeměnu a v mnohem větší míře, na rozpad přesyceného roztoku $\alpha_1 \rightarrow \alpha + \beta$ po ochlazení. Rozpad $\alpha_1 \rightarrow \alpha + \beta$ je doprovázen kontrakcí.

Z rovnovážného diagramu Zn – Al, který je uveden na obr. 2-8, je zřejmé, že slévárenské slitiny mají přibližně eutektické až nadeutektické složení a tuhnutí obvykle začíná vylučováním primární fáze $\alpha = \text{Al}$. Nejnižší tavicí teplotu a nejužší interval tuhnutí mají přibližně eutektické slitiny s obsahem kolem 4 – 5 [%] Al. Čím vyšší obsah hliníku, tím vyšší je teplota likvidu a také je širší pásmo tuhnutí.

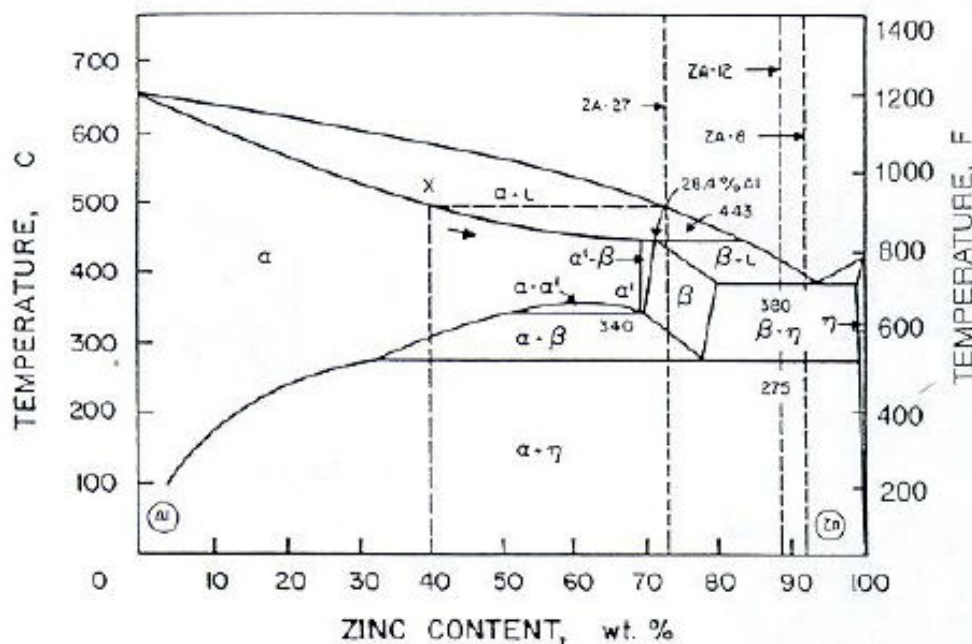
Vedlejšími přísadovými prvky jsou zejména měď a hořčík. Měď, stejně jako hliník zmenšuje velikost zrna, zvyšuje mechanické vlastnosti slitin, zvláště pevnost, tažnost a rázovou houževnatost a zlepšuje zabíhavost slitin. Při obsahu nad 0,7 [%] Cu se zlepšuje odolnost proti korozi. Ve slitinách bývá obsah mědi v rozmezí 0,5 až 3 [%] Cu. Hořčík již ve velmi malém množství zvyšuje pevnost a kompenzuje škodlivý vliv cínu, olova a kadmia. Obsah hořčíku bývá 0,01 až 0,03 [%] Mg.



Obr. 2-8 Rovnovázný diagram Zn – Al [1]

Rovnovázný diagram Zn-Al, který publikoval Marphy, viz obr. 2-9, je typem rovnovážného diagramu s primární fází s omezenou rozpustností přísadového prvku a se vznikem eutektika. V tomto diagramu je více oblastí v partii od 40 do 73 [%] Zn, zde se

nachází fáze, která je označovaná jako β . Fáze bohatá na zinek se označuje η . Z rovnovážného diagramu je patrné, že eutektikum je tvořeno fází $\beta + \eta$ (tj. ZnAl a Zn). Eutektická teplota je $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ při obsahu 95 [%] Zn . Oba kovy jsou v kapalném stavu dokonale rozpustné. V tuhém stavu je jejich rozpustnost omezená, avšak v hliníku se rozpouští značné množství zinku (cca 35 [%] při eutektické teplotě $382\text{ }^{\circ}\text{C}$). Rozpustnost hliníku v zinku je velmi malá (1 [%] při eutektické teplotě), za normální teploty je pouze 0,05 [%]. Při eutektické teplotě se tavenina rozpadá na eutektikum $\beta + \eta$. Při eutektoidní teplotě, která je $275\text{ }^{\circ}\text{C}$ dochází k eutektoidní přeměně (rozpad) $\beta \rightarrow \alpha + \eta$. Rozmezí této eutektoidní přeměny je od 31,6 do 78 hmot. [%] Zn .



Obr. 2-9 Rovnovážný diagram Zn – Al (Marphy) [14]

2.3.2 Soustava Zn – Cu

Na rozdíl od hliníku, zvyšuje přísada mědi teplotu tání zinku. Po peritektické přeměně při teplotě $424\text{ }^{\circ}\text{C}$ stoupá křivka likvidu prudce vzhůru. Ve struktuře technických slitin $\text{Zn} - \text{Cu}$, které obsahují maximálně asi 4 [%] Cu , jsou vedle sebe tuhé roztoky $\gamma + \epsilon$. Rozpustnost mědi v krystalech se s klesající teplotou zmenšuje a probíhající segregace souvisí s objemovými změnami, podobně jako u slitin $\text{Zn} - \text{Al}$. Žíháním při teplotě 80 až $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ s následným volným ochlazováním je možno objemové změny zmenšit na minimum.

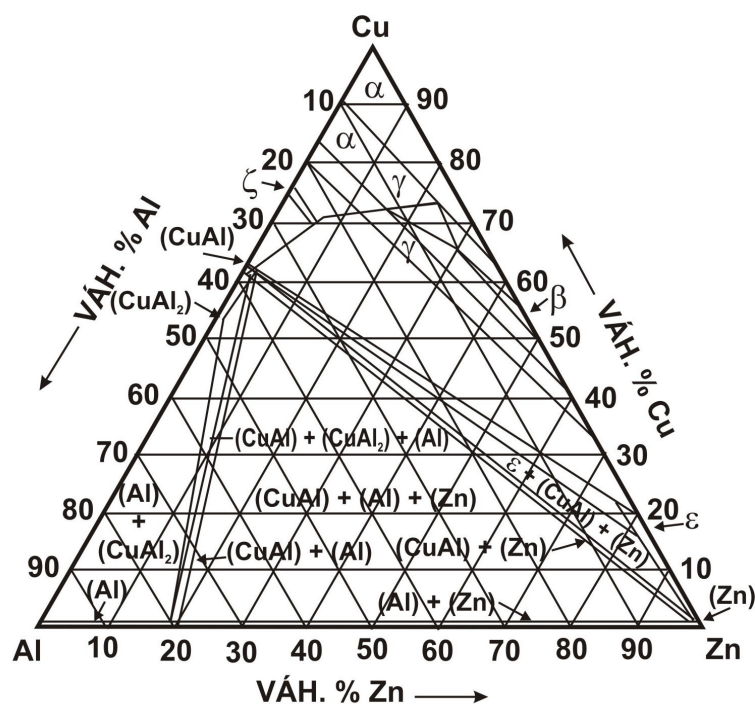
2.3.3 Soustava Zn – Al – Cu

Tato ternární soustava je základem většiny slévárenských slitin zinku, které se označují pod obchodním označením Zamak. Při teplotě eutektika 375 [°C] jsou v rovnováze čtyři fáze:

Tab. 2.2 Fáze ternární soustavy Zn – Al – Cu

Fáze	Složení	
	Al [%]	Cu [%]
Kapalná	7	3,9
Tuhý roztok bohatý na Zn	1,3	2,9
Tuhý roztok bohatý na Al	-	1,8
Fáze ε Cu – Zn	1,4	15,2

Při nižších teplotách se fáze bohatá hliníkem rozpadá. Vliv mědi na tento rozpad není znám. Rozpustnost mědi a hliníku v tuhém zinku od eutektické teploty klesá na 0,9 [%] Al a 1,9 [%] Cu při 274 [°C]. Ternární slitiny mají, podobně jako slitiny Zn – Al, sklon ke stárnutí. Nejpoužívanější slitinou odvozenou z této soustavy je ZnAl₄Cu₃, která se uplatňuje pro výrobu různých konstrukčních dílů odlévaných tlakovým litím. Na obr. 2-10 je uveden ternární diagram Zn-Al-Cu.



Obr. 2-10 Rovnovážný diagram Zn-Al-Cu [13]

Vliv prvků na slitiny zinku

Hořčík se v tuhém stavu rozpouští v zinku jen nepatrně. Jeho větší přídavky jsou v každém směru škodlivé, neboť způsobují rychlé stoupaní tvrdosti, křehkosti a zhoršování slévateľnosti. Výhodná je pouze zcela malá přísada. Obvykle na větší než 0,05 [%], která způsobuje stabilitu mnohých slitin a potlačuje jejich interkrystalickou korozi.

Lithium se v tuhém zinku rozpouští jen zcela nepatrně. Po ztuhnutí činí rozpustnost asi 0,1[%] a klesá za obyčejné teploty, čím se zvyšuje lithiu rychle pevnost a tvrdost, ale snižuje houževnatost zinku na nepatrné hodnoty. Prakticky jsou proto výhodné jen minimální přísady. Například přidáním 0,01 [%] Li se značně zvětší pevnost plechu.

Mangan jeho krystalizační poměry u slitiny zinku jsou velmi složité s tím, že vzniká velké množství velmi křehkých fází, čímž větší množství přísady tohoto prvku nemá technický význam. Při teplotě tání činí rozpustnost nejvýše 0,25 [%] a za obyčejné teploty klesá pod 0,1 [%]. Manganu je možno s užitkem přidávat nejvýše do 1 [%], čímž se dosáhne mírné zlepšení pevnostních i jiných vlastností.

2.3.4 Slitiny zinku na odlitky

Zinkových slitin užíváme technicky nejvíce k lití pod tlakem, méně k lití do kokil nebo i do písku. K lití pod tlakem vypracovala americká New Jersey Zine Co. účelné slitiny a uvádí je na trh pod chráněným značením Zamak.

2.3.4.1 Slitiny zinku typu ZAMAK

Slitiny zinku Zn-Al typu Zamak: z německého Zink (zinek), Magnesium (hořčík), Kupfer (měď). Tyto slitiny mají stejný obsah hliníku (3,5 až 4,3 [%] Al), liší se rozdílným množstvím přísadových prvků, především mědi (0 až 3,2 [%] Cu) a hořčíku (0,02 až 0,06 [%] Mg). Tyto zinkové slitiny jsou v dnešní době nejpoužívanější. Jejich přehled je uveden v tabulce 2.3. Při výrobě se využívá zinku s čistotou 99,995 [%]. Slitiny Zamak jsou oblíbeny především pro své vynikající slévářenské vlastnosti. Používají se hlavně pro aplikaci tlakového lití do předeřáté komory s vysokými požadavky na mechanické vlastnosti, povrchovou úpravu, tvarovost, přesnost tolerancí a schopnost odlít velkých stěn.

Zájem o používání této slitiny zinku spočívá také v porovnání výborných fyzikálních a mechanických vlastností a nízkých tavících - výrobních nákladů, což splňuje potřeby pro střední a velké série odlitků u tlakového lití. Mezi hlavní výhody se řadí velká pevnost a tvrdost, vysoká rozměrová přesnost a stabilita, dlouhodobá rozměrová stálost,

vynikající tenkostěnná způsobilost, elektrická měrná vodivost, vysoká tepelná vodivost, schopnost tváření za studena, výjimečná odolnost proti korozi (využití na pokovování a konečné úpravy), konečné charakteristické rysy vysoké kvality, cenově levná surovina a plná recyklovatelnost.

Tab. 2.3 Přehled slitin typu Zamak

Název	ČSN	EN	Složení	Jiné názvy
ZAMAK 2 (Zn 430)	42 3562	ZP0430	ZnAl_4Cu_3	ZL2/ZL0430
ZAMAK 3 (Zn 400)	42 3558	ZP0400	ZnAl_4	ZL3/ZL0400
ZAMAK 5 (Zn 410)	42 3560	ZP0410	ZnAl_4Cu_1	ZL5/ZL0410

Zamak 2 vykazuje nejvyšší pevnost a tvrdost. Relativně vysoký obsah mědi (3 [%]) způsobuje, že jeho pevnost je asi o 20 [%] větší než u Zamak 3 a téměř o 10 [%] větší než u Zamak 5. Vysoký obsah mědi zároveň také podporuje dlouhodobé stárnutí, což má za následek, že stálost rozměrových a mechanických vlastností není tak dobrá jako u slitin Zamak 3 a 5. Tyto změny zahrnují hlavně lineární kontrakci a snížení vrubové houževnatosti. I přesto si udržuje vyšší úroveň pevnosti a tvrdosti a stabilitu charakteristických vlastností slitiny. Obsah 3 [%] Cu slitinu prodražuje a proto je použití této slitiny omezeno na aplikace vyšších nároků (vyšší pevnost v tahu, vyšší tvrdost a větší korozivzdornost). Zamak 2 je jako jediná kromě tlakového lití užívaná i pro odstředivé lití.

Zamak 3 je nejběžnější slitina pro tlakové lití do teplé komory. Jeho vynikající rovnováha žádoucích fyzických a mechanických vlastností, výborná slévatelnost a dlouhodobá rozměrová stálost jsou důvodem proč je přibližně 70 [%] všech ZnAl odlitků vyrobeno z této slitiny. Vyznačují se kromě odolnosti proti korozi i vynikající obrobitelností a leštitelností. Zamak 3 je veden jako “standard” dle kterého jsou hodnoceny další zinkové slitiny v rámci tlakového lití.

Zamak 5 je srovnatelný se slitinou Zamak 3, ale je obecně používaný tam, kde je požadována vyšší pevnost a tvrdost a kde rozměrová stálost není tak důležité kritérium. Zamak 5 obsahuje přídavek 1 [%] mědi, která způsobuje okrajově vyšší pevnost v tahu, zvětšenou tvrdost a lepší korozní odolnost. Slitina má menší rozměrovou stabilitu a tažnost.

Chemické složení výše uvedených slitin typu Zamak je uvedeno v tabulce 2.4.
V tabulce 2.5 jsou jejich mechanické a fyzikální vlastnosti.

Tab. 2.4 Chemické složení jednotlivých slitin typu Zamak

Název	Složení	Al [%]	Cu [%]	Mg [%]	Fe _{max} [%]	Pb + Cd _{max} [%]	Sn _{max} [%]
Zamak 3	ZnAl ₄	3,9 – 4,3	0,1	0,02 – 0,05	0,075	0,009	0,001
Zamak 5	ZnAl ₄ Cu ₁	3,9 – 4,3	0,75–0,25	0,02 – 0,05	0,075	0,009	0,001
Zamak 2	ZnAl ₄ Cu ₃	3,5 – 4,3	2,4 – 3,2	0,03 – 0,06	0,075	0,009	0,001

Tab. 2.5 Mechanické a fyzikální vlastnosti slitin typu Zamak [7]

Vlastnosti	Typ slitiny zinku		
	Zamak 3	Zamak 5	Zamak 2
Pevnost v tahu [MPa]	280	330	355
Pevnost v tlaku [MPa]	450	600	640
Pevnost ve smyku [MPa]	220	270	317
0,2 [%] smluvní meze kluzu [MPa]	200	250	270
Tažnost (50mm) [%]	10	5	5
Mez únavy (10 ⁸ cyklů) [MPa]	48	56	60
Nárazová práce (tyč bez vrubu 6,3 x 6,3 mm) [J]	57	58	59
Tvrdost podle Brinella (HBS 500 – 10 - 30) [HB]	83	92	102
Tvrdost podle Vickerse (při zatížení 5kg) [HV]	80 až 90	85 až 95	100 až 110
Modul pružnosti v tahu [MPa]	85000	85000	85000
Mez tečení pro 0,5[%] deformace [MPa]	80	100	130
Hustota [kg.cm ⁻³]	6700	6700	6800
Teplota tavení [°C]	387	388	390
Tepelná vodivost [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]	113	110	119

2.3.4.2 Slitiny zinku typu ILZRO

K vývoji nové řady dala podnět International Lead Zinc Research Organisation (ILRZO). Je obtížné posoudit do jaké míry tyto náročnější slitiny budou konkurovat klasickým slitinám Zamak. Zdá se, že je budou spíše doplňovat, a že jimi bude možné rozšířit oblast používání zinkových slitin litých pod tlakem tam, kde slitiny Zamak svými vlastnostmi nevyhovují. Je to možné ovšem jen tam, kde dostatečně čistý zinek je ve srovnání s hliníkem levný.

ILZRO 12 se jednak používá na odlitky lité pod tlakem na stroji s teplou komorou a také se hodí pro odlévání do kokil, sádrových nebo pískových forem, přičemž se dosahuje přibližně stejných mechanických vlastností jako při lití pod tlakem.

ILZRO 14 se hodí pro odlévání na stroji se studenou komorou, přičemž se dosahuje podstatně vyšší odolnosti proti tečení, než u slitin Zamak.

ILZRO 16 představuje zatím vrchol vývoje, pokud jde o zvýšení odolnosti proti tečení.

Tab. 2.6 Vlastnosti slitin ILZRO

Slitina	Chemické složení [%]					Mechanické vlastnosti		
	Al	Cu	Cr	Ti	Mg	Pevnost [MPa]	Tažnost [%]	Tvrdost [HB]
ILZRO 12	12	0,75	-	0,02	0,02	-	-	-
ILZRO 14	0,0 2	1,25	-	-	-	235	5	83
ILZRO 16	0,1 až 0,04	1 až 1,5	0,1 až 0,2	0,15 až 0,25	-	230	5	84

2.4 Vysokotlaké lití [8], [9]

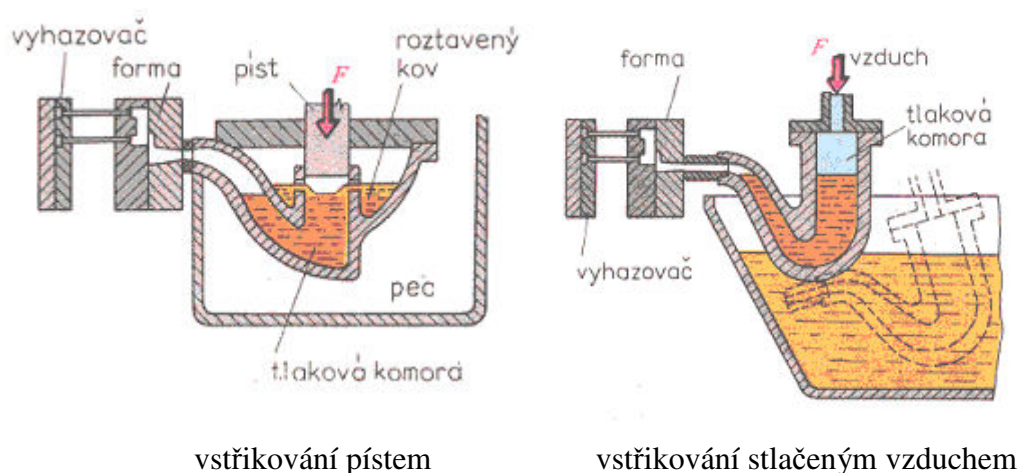
Slitiny zinku se nejčastěji zpracovávají vysokotlakým způsobem, kdy vliv tlaku přispívá v vytváření jemných krystalizačních zárodků taveniny zinku. I když vysoká ochlazovací rychlost kovových forem zhoršuje zabíhavost slitin a tím i možnost získat tenkostěnné odlitky, přesto jsou slévárenské vlastnosti zinku pro tlakové lití výhodné. Jednou z cest jak zvýšit zabíhavost, je zvětšení rychlosti kovu při plnění formy. Při tlakovém lití se na roztavenou slitinu krátce působí jednostranným vysokým tlakem

(6 až 40 [MPa]), čímž se uvede do prudkého pohybu (až 80 [m.s⁻¹]) a rychle naplní formu.

Litím pod tlakem lze dosáhnout velmi malých tloušťek stěn odlitků, zvláště pak u krátkých žeber (u slitin zinku až 0,8 [mm], slitin hliníku 1,0 [mm]). Odlitek má velmi jemnozrnnou licí kůru o tloušťce asi 2 [mm], která má vynikající vlastnosti. Pod touto kůrou bývá materiál pórovitější a proto nemají být odlitky lité pod tlakem pokud možno obráběny, což je usnadněné jejich vynikající přesností a hladkostí. Čím větší je tloušťka stěn odlitku, tím větší je sklon k pórovitosti a zhoršení jakosti odlitku. Při tlakovém lití lze také do odlitku pevně zalít předměty z jiných kovů – „zálitky“ (tyče, šrouby, pouzdra, matice apod.).

Pro výrobu odlitků ze slitin zinku jsou výhodné tlakové stroje s teplou tlakovou komorou, viz obr. 2-11. Vstřikovací komora je umístěna v kelímku s roztaveným kovem, to znamená, že udržovací pec je součástí licího stroje. Do formy se roztavená slitina vstřikuje buď pístem nebo stlačeným vzduchem. Tlaková komora může být vytvořena přímo z kelímku nebo do kelímku ponořena. Komora se v hrdle zužuje a končí tryskou.

Stroje s teplou komorou mají vysokou výrobnost a jejich chod lze plně automatizovat. Tlaková komora je však neustále udržována na teplotě roztavené slitiny a je vystavena koroznímu působení. Těmto účinkům je zvláště silně vystaven píst a vodící pouzdro pístu. Proto se strojů s teplou komorou používá především pro lití nízkotavitelných slitin (zinku, olova, cínu).



Obr. 2-11 Schéma vysokotlakého stroje s teplou tlakovou komorou [9]

2.5 Tepelné zpracování neželezných kovů [10]

Neželezné kovy jsou typické různými technologickými, fyzikálními, chemickými a dalšími vlastnostmi. Tyto vlastnosti je pak možno v poměrně široké míře ovládat použitím teoretických poznatků. V zásadě se tak děje třemi pochody nebo jejich kombinacemi:

- **legováním** přísadovými prvky (substituční nebo interstetické zpevnění)
- **tvářením** (dislokační zpevnění) – za studena lze většinu kovů zpevnit dvojnásobně. Se změnou průřezu plynule stoupá mez kluzu a mez pevnosti, tažnost klesá nejprudčeji v první části zpevnění. Velikost zpevnění závisí na struktuře a teplotě tváření.
- **tepelným zpracováním** (zpevnění transformační nebo precipitační). Tepelné zpracování je tedy důležitou složkou zpevnění neželezných kovů a jeho druh závisí na struktuře zpracovávaných materiálů. Polymorfní slitiny se kalí a popouštějí, nepolymorfní slitiny vhodného složení se vytvrzují. Všechny neželezné kovy se různým způsobem žíhají.

Způsoby tepelného zpracování můžeme dělit do těchto základních skupin:

- a) žíhání;
- b) vytvrzování.

Žíhání slitin zinku je málo obvyklé. Většinou se používá u slitin hliníku. Doposud také nebyly zprávy o tom, že lze provádět precipitační vytvrzování vybraných slitin zinku. V současné době s rozvojem a uplatněním slitin zinku v automobilovém průmyslu začíná být věnována značná pozornost precipitačnímu vytvrzování slitin zinku.

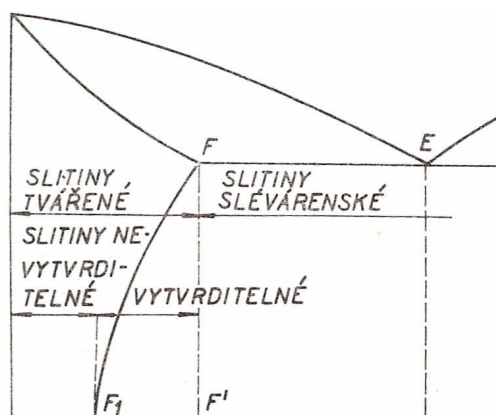
2.5.2 Princip vytvrzování slitin zinku [11], [12], [13]

Princip precipitačního vytvrzování byl zjištěn nezávisle Guinierem a Prestonem v roce 1938 pomocí Laurovy metody na monokrystalech slitiny Al – Cu. Guinier a Preston zjistili, že difrakční diagram pořízený na monokrystalech slitiny Al – Cu vykazuje pruhy vycházející z reflexe mřížky hliníku a probíhající ve směrech $\langle 100 \rangle_{\text{Al}}$. Toto bylo vysvětlováno vznikem destičkovitých oblastí bohatých na měď a ležících na rovinách $\{100\}_{\text{Al}}$ – teď jsou nazývány zónami Guiniera – Prestona, neboli zkráceně zóny GP. Konečným výsledkem přeskupení je pozměnění mezirovinných vzdáleností a intenzity rozptýleného záření na velmi malých skupinách rovin $\{100\}_{\text{Al}}$.

Vytvrzování hliníkových slitin bylo jedním z prvních předmětů výzkumu po zavedení elektronové mikroskopie. Jak metody difrakce rentgenových paprsků, tak i elektronová mikroskopie ukázaly, že ve všech soustavách schopných precipitačního vytvrzování, nejen u hliníkových slitin, má počáteční precipitát jinou strukturu než rovnovážná fáze. Místo toho probíhají při stárnutí reakce v tomto pořadí: zóny – přechodný precipitát – rovnovážný precipitát. Toto pořadí je zachováno proto, že rovnovážný precipitát je nekoherentní s matečním krystalem, zatímco přechodné struktury jsou buď dokonale koherentní, jak je tomu u zón, nebo alespoň částečně koherentní.

Vytvrzování odlitků z neželezných materiálů patří ke kombinovanému tepelnému zpracování. Postup tohoto tepelného zpracování je podobný kalení a popouštění ocelí, avšak mechanismus vytvrzování je poněkud odlišný.

Základním předpokladem je, že slitina má změnu rozpustnosti vytvrzované fáze, obvykle chemické sloučeniny, v tuhém stavu. Precipitace může probíhat pouze u takových slitin, které mají v rovnovážném diagramu dostatečně výraznou změnu rozpustnosti v závislosti na teplotě. Na obr. 2-12 je uvedeno schéma rozdělení slitin.



Obr. 2-12 Schéma rozdělení slitin [10]

Vytvrzování se skládá z několika technologických úkonů, které na sebe navazují a vzájemně souvisí do té míry, že jejich dílčí provedení ovlivňuje často rozhodujícím způsobem konečný výsledek.

Vytvrzování se skládá z:

1. Rozpouštěcího žíhání
2. Ochlazení
3. Stárnutí



Obr. 2-13 Schéma režimu vytvrzování za tepla [12]

2.5.2.1 Rozpouštěcí žíhání

Je prováděno jako přípravná operace před následujícím ochlazením. Při rozpouštěcím žíhání v oblasti homogenního tuhého roztoku (podle rovnovážného diagramu) se dokonale rozpouštějí ty fáze, které jsou za dané teploty heterogenní, se stávají během rozpouštěcího žíhání homogenní. Rozpouštěcímu ohřevu je nutné věnovat značnou péči. Obvykle je snahou zkrátit dobu žíhání na nejmenší možnou míru, protože zbytečným prodlužováním doby žíhání zhrubne krystalická struktura a zhorší se vlastnosti. Délka doby záleží také na předchozím tepelném zpracování slitiny, především na tom, zda slitina již byla vytvrzena nebo homogenizačně žíhána.

Z ekonomického hlediska by rychlost ohřevu měla být maximální, aby pro výrobní program stačilo menší množství pecí, pracovníků a snížila se spotřeba energie na jednotku výrobku. Rychlost ohřevu je však omezená faktory např.: tvarem a velikostí odlitku, tepelnou vodivostí a jakostí materiálu a také technickou možností dosáhnout v daném zařízení a prostředí požadovanou rychlost ohřevu. Mimo tvaru odlitku je další veličinou, která určuje rychlost ohřevu poměr povrchu odlitku k jeho celkovému objemu. V důsledku toho se např. koule ohřeje 3x a válec 2x dříve než deska. Za předpokladu, že průměr koule a průměr válce jsou stejné. Způsob uložení odlitků v prostředí pece je dalším faktorem ovlivňující rychlost ohřevu. Odlitky by se měly v peci ukládat tak, aby přenos tepla byl co největší.

Tepelná vodivost materiálu je vnitřním faktorem ovlivňující rychlost ohřevu. Tepelná vodivost je přímo úměrná rychlosti ohřevu. Čím je tepelná vodivost materiálu lepší, tím se rychleji odlitky ohřejí. Na začátku ohřevu odlitku není teplota v materiálu stejná. Povrch odlitku má větší teplotu než v jeho středu. Proto se povrchové vrstvy snaží roztáhnout, tomu však brání chladnější střed materiálu. Tím vzniká v povrchových

vrstvách k tlakovému napětí a uvnitř objemu k tahovému napětí. Čím je rychlost ohřevu větší a tepelná vodivost daného odlitku menší, tím větší jsou i vnitřní napětí. Závisí také na tvaru a poměrech tloušťek stěn daného odlitku, proto se u složitějších odlitků volí nižší rychlost ohřevu. Z toho vyplývá, že se volí taková rychlost ohřevu, aby se nevyvolávala vnitřní pnutí.

U slitin, u nichž se koncentrace přísady blíží maximálnímu stupni sycení, je kladen důraz především na dodržení správné výše teploty. Je to proto, že tepelný interval mezi teplotou solidu a čarou změny rozpustnosti (v binární soustavě) je velmi malý. Zásadním požadavkem tedy je, aby teplota pece byla přesně dodržena v rozmezí ± 5 [°C]. Výchylka směrem k vyšším teplotám znamená úplné znehodnocení slitiny (počíná tavení na hranicích zrn, zrno prudce hrubne a dochází k degradaci mechanických vlastností materiálu). Natavování slitiny počíná obvykle v těch oblastech, které jsou následkem nerovnovážně probíhající krystalizace obohaceny druhou komponentou. Proto leží horní hranice teplot pro rozpouštěcí ohřev asi 10 [°C] pod teplotou solidu dané slitiny. Výchylka směrem k nižším teplotám způsobuje, že rozpouštění segregátů není dokonalé a očekávané zlepšení mechanických vlastností se nedostaví.

Délka doby, po kterou je slitina udržována na teplotě, záleží na různých okolnostech, a to především na tloušťce zpracovávaných kusů a druhu a velikosti fází, které je nutno v tuhém roztoku rozpustit. Jemně vyloučené fáze ve tvářených slitinách se rozpouštějí podstatně rychleji než tytéž fáze vyloučené v hrubých útvarech v odlitcích.

2.5.2.2 Ochlazení

Ochlazování následuje po skončeném rozpouštěcím žíhání. Provádí se nejčastěji do vody (20[°C]). Masivnější tvarově komplikované odlitky, u nichž mohou vznikat deformace vlivem tepelných pnutí po rychlém ochlazení, se zamáčí do horké vody (40 až 50 [°C] teplé v některých případech až 80 [°C]), nebo se ochlazují ve vodní mlze. Rychlost ochlazování záleží na složení a druhu slitiny. Na vzduchu se ochlazují slitiny s vysokou stabilitou přesyceného tuhého roztoku.

Účelem ochlazování je získat přesycený tuhý roztok za normální teploty, tedy zabránit segregaci fází, které tuhý roztok přesycují. Je-li slitina ochlazována menší rychlostí nebo není-li slitina po vyjmutí z pece ochlazena ihned, může dojít částečně k segregaci na hranicích zrn. Segregované fáze vyvolávají chemickou heterogenitu a slitina má menší odolnost proti korozi, nižší pevnost i tažnost.

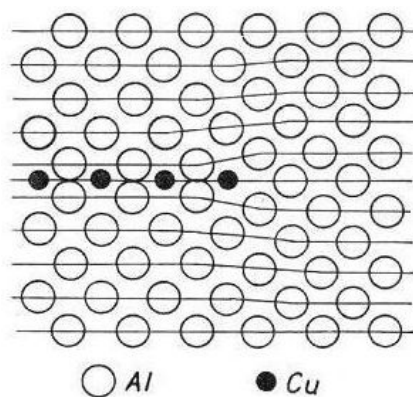
Požadavkem je rychle ochlazovat ihned po vyjmutí z pece (přibližně 5 [s]). Tomuto požadavku se u některých slitin podřizuje i konstrukce pecí a lázní. Rychle ochlazená slitina je ve stavu nerovnovážném a je tvořena přesyceným tuhým roztokem. Na rozdíl od heterogenního stavu, se homogenní stav (za normální teploty) vyznačuje nižšími pevnostními vlastnostmi, vyšší tažností a vyšší houževnatostí.

2.5.2.3 Stárnutí

Přesycený tuhý roztok je termodynamicky nestabilní, dochází k jeho rozpadu. U některých slitin dochází k rozpadu přesyceného tuhého roztoku již při teplotě okolí, tento pochod se označuje jako přirozené stárnutí. Při umělém stárnutí se proces urychlí ohřevem na 100 až 200 [°C]. Obecně je rozpad přesyceného tuhého roztoku složitým procesem závislým na složení slitiny, výši teploty stárnutí i době trvání stárnutí.

Rozpad přesyceného tuhého roztoku je možno rozložit do čtyř etap, které se (dle podmínek) vzájemně prolínají eventuelně se mohou vyskytovat nezávisle na předchozích etapách:

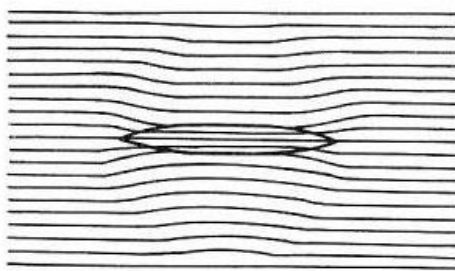
- V místech koncentračních rozdílů probíhá nukleace nové fáze, bohatší na přísady než základní tuhý roztok. Růstem těchto zárodků vznikají koherentní precipitáty, které jsou označovány jako Guinier-Prestonova pásma (zóny) GP I. Jejich schématické znázornění je uvedeno na obr. 2-14. Jedná se o monoatomární vrstvy přísadového prvku.



Obr. 2-14 Schématické znázornění pásma GP I [12]

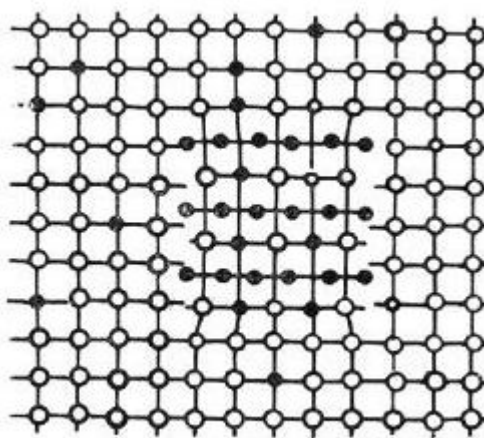
- Dochází k růstu koherentních precipitátů, vznikají vícevrstvé destičkové útvary tvořené několika monoatomovými, pravidelně se střídajícími vrstvami přísadového prvku. Tyto koherentní precipitáty, označovány jako Guinier-Prestonova pásma II

(GP II), již vykazují zřetelnou krystalickou stavbu (např. tetragonální v soustavě Al-Cu). Schématické znázornění pásma GP II je uvedeno na obr. 2-15.



Obr. 2-15 Schématické znázornění pásma GP II [12]

- Dalším růstem koherentních precipitátů se zmenšuje jejich počet a vznikají částečně koherentní fáze s výraznou vlastní krystalickou mřížkou odlišnou od matečného tuhého roztoku. Tento přechodový precipitát je označen jako fáze θ . Jeho schématické znázornění je na obr. 2-16.



Obr. 2-16 Schématické znázornění částečně koherentního precipitátu [12]

Poslední etapou je vznik rovnovážného precipitátů (např. Al-Cu stabilní tetragonální fázi Al_2Cu označovanou jako θ). Vznik rovnovážného precipitátů je doprovázen úplným porušením koherentnosti .

Maximální tvrdosti a pevnosti po vytvrzování se dosahuje v oblasti koherentních precipitátů (GP I a GP II), popřípadě na počátku vylučování částečně koherentní fáze θ' . Zvyšování teploty stárnutí obvykle snižuje výslednou tvrdost a současně posouvá celý průběh precipitace ke kratším časům. Zvýšením množství částečně koherentní fáze θ' se

zmenšuje její disperznost a dochází k poklesu tvrdosti. Pro tento pokles se vžilo označení přestárnutí slitiny. Přestárnutí slitiny může nastat prodloužením doby stárnutí, stejně jako zvýšením teploty.

Průběh stárnutí je ovlivněn nejen přísadami, ale i přímíšeninami, které mohou ovlivnit rozpustnost přísad a tím i průběh stárnutí. Stejně tak je možno ovlivnit průběh stárnutí plastickou deformací. Tvářením za studena, které je vhodné v homogenizovaném stavu, se zvětšuje hustota dislokací a vakancí, představující místa příznivá pro nukleaci precipitujících fází. Deformace urychlují průběh stárnutí a výsledná tvrdost tvářených slitin po precipitaci se zvětšuje. Tváření není vhodné provádět v tom případě, kdy precipitační pochody již pokročily pro možnost vzniku místně omezených vnitřních pnutí.

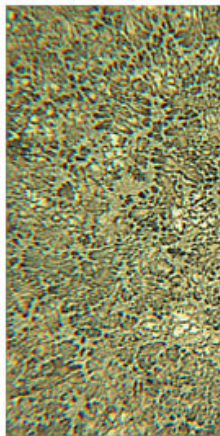
V souvislosti s vytvrzováním je důležitým postupem tepelného zpracování tzv. *zpětné rozpouštění* (retrogrese). Jejím účelem je dočasně zvýšit plastické vlastnosti a tak umožnit tváření za studena. Ohřejeme-li vytvrzenou slitinu na dostatečně vysokou teplotu (nad teplotou stárnutí) a po krátké době přerušíme, rozpustí se koherentní precipitáty dříve, než by se mohly vytvořit částečně koherentní a nekoherentní precipitáty a slitina se po rychlém ochlazení jeví jako homogenní. Slitina z tohoto stavu znovu přirozeně stárne a nabývá stejných vlastností jako po předchozím vytvrzení. Nízké teploty nevyvolávají deformace slitiny.

2.5.3 Fázová transformace při precipitačním vytvrzování slitiny ZnAl_4Cu_3

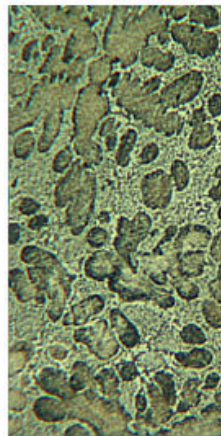
Fázová transformace slitiny ZnAl_4Cu_3 během tepelného zpracování (precipitačního vytvrzování) může probíhat po rychlém ochlazení z rozpouštěcího žíhání na teplotu 230 až 325 [°C]. Před tepelným zpracováním slitina ZnAl_4Cu_3 odpovídá odlité struktuře obsahující fázi α (bohatá na Al – plošně centrovaná kubická struktura), která je rozpuštěna v matici η .

Chování slitiny ZnAl_4Cu_3 při precipitačním vytvrzování může být odvozeno z rovnovážného ternárního diagramu Zn-Al-Cu, ze kterého je patrné, že: fáze η (bohatá na zinek; hexagonální struktura); fáze ε (CuZn_4 ; hexagonální struktura) a fáze α (bohatá na hliník; kubická plošně centrovaná soustava) jsou stabilní fáze pod eutektoidní teplotou. Na druhé straně fáze β , η a ε jsou stabilní nad eutektoidní teplotou. Základem pro výzkum precipitačního vytvrzování je fázová transformace primární fáze η , která vzniká ve slitině zinku již po odlití.

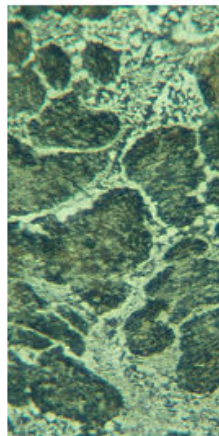
Homogenizační ohřev zkušebních tyčí byl proveden v elektrické odporové peci, teplota ohřevu činila 240 [°C] a doba ohřevu byla 30 [min]. Poté byly zkušební tyče ihned ochlazeny ve vodě o teplotě 20 [°C] a byly ponechány samovolnému (přirozenému) vytvrzování (stárnutí). Na obr. 2-17 je struktura slitiny zinku po odlití do kovové formy předeřáté na teplotu 200 [°C]. Na obr. 2-18, 2-19, 2-20 a 2-21 jsou uvedeny struktury slitiny ZnAl4Cu3 po odlití a po tepelném zpracování (precipitačním vytvrzování) v určitých časových intervalech.



Zvětšení: 100x



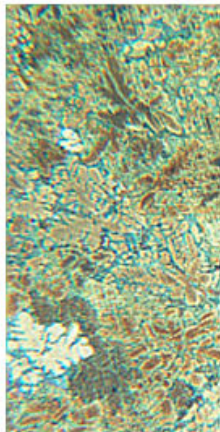
500x



1000x

Obr. 2-17

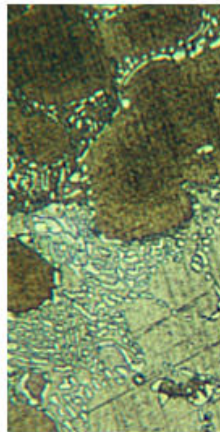
Struktura slitiny ZnAl4Cu3 po odlití do kovové formy předeřáté na teplotu 200 °C. (leptáno) [14]



Zvětšení: 100x



500x



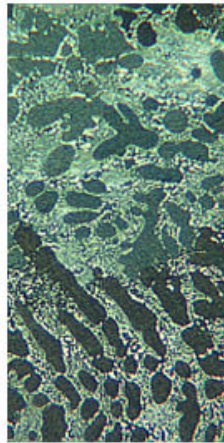
1000x

Obr. 2-18

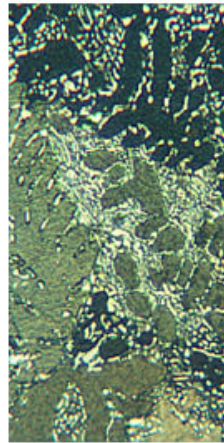
Struktura slitiny ZnAl4Cu3 po odlití do kovové formy předeřáté na teplotu 200 °C a ihned po tepelném zpracování. (leptáno) [14]



Zvětšení: 100x



500x



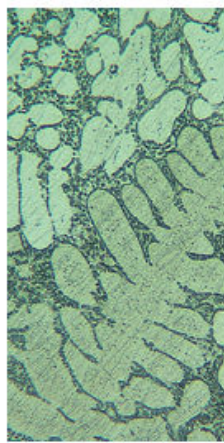
1000x

Obr. 2-19

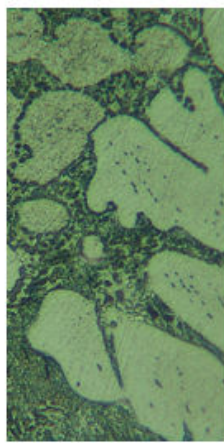
Struktura slitiny $ZnAl4Cu3$
po odlití do kovové formy
předehřáté na teplotu $200\text{ }^{\circ}\text{C}$
po tepelném zpracování po
7 dnech stárnutí.
(leptáno) [14]



Zvětšení: 100x



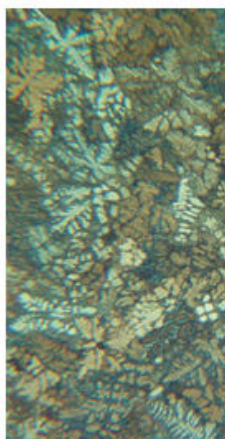
500x



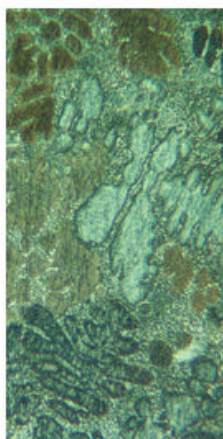
1000x

Obr. 2-20

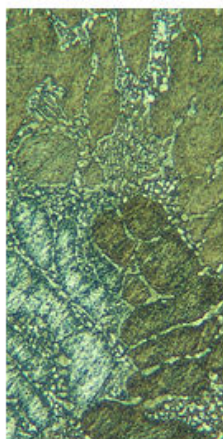
Struktura slitiny $ZnAl4Cu3$
po odlití do kovové formy
předehřáté na teplotu $200\text{ }^{\circ}\text{C}$
po tepelném zpracování po
21 dnech stárnutí.
(leptáno) [14]



Zvětšení: 100x



500x



1000x

Obr. 2-21

Struktura slitiny $ZnAl4Cu3$ po
odlití do kovové formy
předehřáté na teplotu $200\text{ }^{\circ}\text{C}$
po tepelném zpracování po 28
dnech stárnutí.
(leptáno) [14]

Takto tepelně zpracovaná slitina ZnAl_4Cu_3 vykazuje celkové zvýšení mechanických vlastností. Vzhledem k narůstající oblibě použití slitin zinku, hlavně v automobilovém průmyslu, je zjištění o nárůstu mechanických vlastností pomocí tepelného zpracování (precipitačního vytvrzování) příslibem k jejich uplatnění i u více mechanicky namáhaných součástí.

3. DISKUZE K DANÉ PROBLEMATICE

Jak je z výše uvedených skutečností patrné, precipitačním zpracování lze uplatnit u všech slitin kovů, které obsahují v tuhém stavu intermediární fáze. U slitin zinku je touto fází ϵ .

Pokud ohřejeme slitinu ZnAl_4Cu_3 na homogenizační teplotu na teploty nad 230 do 325 [°C] a necháme po určité době homogenizovat a pak ochladíme prudce ve vodě, vzniká přesycený tuhý roztok, který má různý charakter podle výše homogenizační teploty.

Pokud je homogenizační teplota 240 [°C], pak následným ochlazováním do vody vzniká přesycený tuhý roztok, který se po určité době rozpadá při teplotě okolí a fáze ϵ bohatá na měď se vylučuje v matici η .

Pokud je homogenizační teplota cca 310 [°C] a proběhne následně rychlé ochlazování ve vodě, opět vzniká přesycený tuhý roztok. Tento roztok se rozpadá při pokojové teplotě, v matici se vyskytují precipitáty ϵ , které tvoří globulární nebo lamelární útvary.

S těmito výše uvedenými skutečnostmi je nutno přistupovat k hodnocení struktury slitiny ZnAl_4Cu_3 . Na obr. 2-17 je patrná struktura slitiny ZnAl_4Cu_3 po odlití do kovové formy. Matrice η je v podstatě čistý zinek, která je vyloučena v protáhlých krystalech.

V této souvislosti je nutno konstatovat, že při výrobě vysokotlakých odlitků ze slitiny ZnAl_4Cu_3 se v podstatě tento typ tepelného zpracování provádí, avšak nikoliv záměrně pro zvýšení mechanických vlastností odlitků. V podstatě se po odlití provádí rychlé ochlazení odlitků ve vodě bezprostředně po vyjmutí z formy za účelem stabilizování jejich rozměrů.

Precipitační vytvrzování slitin zinku se v odborné literatuře neuvádí, v odborných kruzích je velmi málo známé. Náhodně se jím zabývali autoři Li, B., J.; Chao, C., G, kteří prováděli výzkum soustav Zn-Al-Cu.

4. ZÁVĚR

Odlitky v surovém, tepelně nezpracovaném stavu mají určité mechanické a fyzikální vlastnosti, které jsou dány jednak chemickým složením materiálu odlitku, jednak charakterem jejich vnitřní struktury, jejíž tvorba byla ovlivněna podmínkami tuhnutí taveniny ve slévárenské formě. Proto se během výroby odlitků dělají taková technologická opatření (ovlivňování krystalizace, řízení tuhnutí apod.), aby požadované vlastnosti odlitků byly dosaženy již během jejich tuhnutí a ochlazování, poněvadž každá další technologická operace zvyšuje výrobní náklady. I když v tomto směru jsou ještě značně nevyužité možnosti, lze v mnohých případech dosáhnout požadovaných vlastností pouze tepelným zpracováním odlitků.

Na rozdíl od ocelí, u nichž tepelným zpracováním získáme struktury o vysoké pevnosti, vysoké mezi kluzu a značné tvrdosti, dostaneme u slitin zinku po jejich zahřátí na rozpouštěcí teplotu a rychlém ochlazení vyšší tažnost, avšak již méně výrazně stoupne tvrdost a pevnostní vlastnosti. Teprve dalším tepelným zpracováním – vytvrzováním (případně žíháním) dojde ke zvýšení jejich pevnostních vlastností a k poklesu tažnosti. Příčinou je to, že tepelným zpracováním dostaneme jinou strukturu s jinými mechanickými vlastnostmi, než je ta, kterou dostaneme při chladnutí odlitků ve slévárenské formě.

Zatímco žíháním se má dosáhnout ustáleného rovnovážného stavu, prostého vnitřního pnutí, je vytvrzování prostým pochodem, kterým se mají podstatně zvýšit mechanické vlastnosti odlitků. K tomuto speciálnímu tepelnému zpracování se nehodí všechny typy slitin používaných ke slévání, ale jen ty, které vykazují změnu rozpustnosti v tuhém stavu.

5. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] PÍŠEK, F., JENÍČEK, L, RYŠ, P.: Nauka o materiálu I – Nauka o kovech 3. svazek, 2. vydání, Academia 1973.
- [2] PLUHAŘ, J. a kol.: Nauka o materiálech, 1. vydání, SNTL/ALFA, Praha 1989.
- [3] <http://www.nom.wz.cz/KOVY/zinek.htm> - internet
- [4] <http://www.wikipedia.cz> - internet
- [5] VOJTĚCH, J.,: Metalografie neželezných kovů, Československé akademie věd, Praha 1955.
- [6] Technické podklady firmy Ortman, s.r.o. Děčín.
- [7] Technické podklady firmy Fundesa. Sahagún (León) – Spain.
- [8] ELBEL, T.: Základy slévárenské technologie od historie po současnost. [Skripta] VŠB – TU Ostrava 2006.
- [9] NOVOTNÝ, P.: Slévání. [Skripta] SPŠ a VOŠ – Brno 2003.
- [10] KRAUS, V.: Tepelné zpracování a slinování. [Skripta] ZČU v Plzni 2000.
- [11] VETIŠKA, A. a kol.: Teoretické základy slévárenské technologie, 2. vydání, SNTL/ALFA, Praha 1974.
- [12] KŘÍŽ, A. a kol.: Precipitace. [Skripta] KMM- ZČU v Plzni 2008.
- [13] LI, B.,J., CHAO,C., G.: Metallurgical and Materials Transactions, Phase transformation of ZnAl4Cu3 alloy during heat treatment, 1999.
- [14] VONDROUŠ, M.: Tepelné zpracování odlitků ze slitin zinku. [Diplomová práce]. KSP- FS, TU v Liberci.